

FUNMATSUTORYOYOJUSHISOSEIBUTSU

Patent number: JP51057725
Publication date: 1976-05-20
Inventor: SASAKURI KIICHIRO; MATSUO SHUNJI; UDA
BUNZO; HAYASHI YOSHIO; SATO MIKIO;
MATSUMOTO YOSHIO; NAKAMURA
KATSUYUKI
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C08F212/08; C08K5/13; C08L25/08; C09D3/733;
C09D5/00; C09D5/40
- european:
Application number: JP19740132045 19741118
Priority number(s): JP19740132045 19741118

Abstract not available for JP51057725

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(300

特 許 願 (2)

昭和49年11月18日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1 発明の名称

フッ素樹脂系粉末塗料用樹脂組成物

2 発明者

静岡県富士市飯島3番地の1
旭化成工業株式会社内
中村克之 (ほか6名)

3 特許出願人

郵便番号530

大阪府大阪市北区堂島浜通1丁目35番地の1

(005) 旭化成工業株式会社

代表者 宮崎 輝

4 代理人

郵便番号108

東京都港区芝罘本町1番地虎ノ門ビル5階

(4025) 弁護士 清水 隆

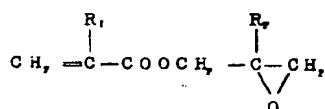
明 細 書

1 発明の名称

粉末塗料用樹脂組成物

2 特許請求の範囲

(A) ガラス転移温度30~90°C、重量平均分子重2500~60000を有し、かつ式

(式中、R₁、R₂は水素または-C₆H₅を示す)

の構造式を有する化合物を3~35重量%、アルケニルベンゼン類55重量%以上及び前記化合物と共重合可能な前記以外のビニル単量体との共重合体100重量部に対し、

(B) 分子重110~500の多価フェノール5~40重量部とからなることを特徴とする粉末塗料用樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、無公害、省資源の面で注目されている粉体塗装用組成物として、従来になくすぐれた

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-57725

⑬公開日 昭51.(1976) 5.20

⑫特願昭 49-132045

⑭出願日 昭49.(1974) 11.18

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

| | | |
|---------|---------|---------|
| 6692 48 | 7202 48 | 6779 45 |
| | 7202 48 | 6746 48 |
| | 7333 48 | |

⑮日本分類

24(B)8826
24(B)C04
25(B)C312
25(B)A271.2
26(B)C311
24(B)D22

⑯Int.Cl²

C09D 3/733
G09D 5/00
C08L 25/08
C08K 5/13//
C08F 212/08
C09D 5/40

取扱い操作性、塗装操作性及び実用塗膜物性を示し、さらに極めて優れた貯蔵安定性をそなえた熱硬化型樹脂組成物に関する。

最近、合成樹脂塗料業界において、無公害、省資源、省力化の面から、全く溶剤または水等の揮発性成分を含まない塗料として粉体塗料が開発され、すでに一部上市されている。

上記の上市粉体塗料用樹脂として、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂等の熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂が使用されているが、いまだ、実用面から要求される性能を十分満足させることが出来ないでいるため、本格的には使用されず、全合成樹脂塗料に占める割合は10%よりはるかに低いわずかな数字に止まっているのが現状である。

特に熱硬化性アクリル樹脂は、その本来有するすぐれた機能、すなわち、光沢性、耐食性、耐候性等の実用性能性を示す事が予想されるにもかかわらず、粉体塗料として必要な基本的な諸性能、すなわち樹脂と硬化剤の混合時の操作性、粉体塗

料の貯蔵安定性（塗料粒子が固まつたりゲル化を起したりしない）や、塗装焼付に有害揮発性物質の発生がおさえられる事、塗膜の平滑性及び塗膜の基本物性（特に強靱さ）等の要件がすべて満足されることは甚だ困難な事であり未だ本格的に使用されるには至っていない。

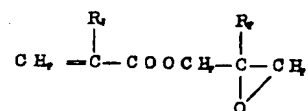
特にわが国では夏期に温度及び湿度が極めて高いため、粉体塗料の貯蔵時及び塗装ライン中に開放された後回収される場合に、粉体塗料がいわゆる一般にブロッキングあるいはケーキングと言われる微粉体の凝集状態が発生したり、あるいは硬化反応が空气中水分や気温によつて促がされて進行し、塗料の持つ流水性や硬化能力などの特性に阻害現象を生じたりすることがたびたびである。

本発明者らは、このような粉体塗料に課せられた未解決課題を解決するために、ポリマー組成、硬化剤組成から塗料化の方法にいたる広範囲の研究を行つてきた。その結果、特にポリマー中のステレンモノマーの量を変えることにより、粉体塗料の貯蔵時及び室内に開放、放置されたときの安

定性が極めて効果的に改良されることを見出した。更に詳細な研究の結果、上記粉体の貯蔵安定性が確保されるばかりでなく、塗膜物性が満足され、しかも、塗膜の光沢、平滑性及び耐アルカリ性、耐沸水性などの防食性が極めて優れる本発明に到達した。

すなわち、本発明は

(A) ガラス転移温度 $30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量 $2500 \sim 60000$ を有し、かつ式



（式中、 R_1 、 R_2 は水素または $-\text{C}_2\text{H}_5$ ）の構造式を有する化合物を $3 \sim 35$ 重量部、アルキルベンゼン類 55 重量部以上、及び前記化合物と共重合可能な前記以外のビニル単量体との共重合体 100 重量部に対し、

(B) 分子量 $110 \sim 500$ の多価フェノール $5 \sim 40$ 重量部とからなることを特徴とする粉末塗料用樹脂組成物を提供するものである。

粘着固化しやすく、塗装操作性が低下する場合が生じる。

更にガラス転移温度が 90°C 以上では塗膜にした場合高度の光沢、平滑性を得る事が難かしい。

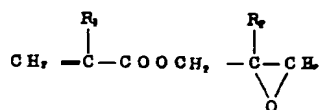
前記(A)の共重合体は種々の方法でつくることができる。一般には重合反応を誘起するために遊離基開始剤を使用する。このような遊離基開始剤には多岐のものが当業界で知られており、例示するならば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ターシャリーブチルヒドロペルオキシド、アセチルシクロヘキサンスルホニルペルオキシド、過酸化イソブチロイル、ペルオキシジカルボン酸ジ-(2-エチルヘキシル)、ペルオキシジカルボン酸ジイソプロピル、ペルオキシビバリン酸ターシャリーブチル、過酸化デカノイル、アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)等がある。重合法の1つとして単量体及び生成する共重合体を溶解しうる溶剤を用いて、溶液中で重合を行なわせる方法があり、この方法は本発明の実施に好適である。トルエン、ベンゼン、キシレン、ジオキサン、ブ

タノン(メチルエチルケトン)等が重合に適當な溶剤として使用できる。重合反応終了後溶剤を除去し共重合体を得るには真空乾燥法、あるいはスプレー乾燥法を用いることができる。また、ヘキサン、オクタン、水の如き共重合体を溶解しない非溶剤液体を適當な条件のもとに攪拌下注入することにより、共重合体を沈殿せしめ取り出すことができる。このようにして得られた共重合体は次に乾燥して揮発性物質を3%よりも少なく含むようにすることができる。

共重合体はまたエマルジョン重合、懸濁重合、塊状重合あるいはそれらの適當な組合せによつてもつくることができる。共重合体をつくるこれらの重合方法において、共重合体の分子量を所望の範囲内におさめさせるために連鎖移動剤を必要とすることができる。

本発明組成物中、成分(B)の多価フェノール化合物は成分(A)の共重合体中に存在するエポキシ基と反応しうる化合物であつて、これを例示するならばカテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、1,

上記組成物中の共重合体(A)は反応性構成成分として一般式



(式中、 R_1 、 R_2 は水素または $-\text{OCH}_3$)で示される構造を有する単量体を有し、これを例示するならば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルアクリレート及び β -メチルグリシジルメタクリレート等である。

本単量体の使用量は前記(A)の共重合体を構成する全単量体の3~35重量%、特に好ましくは10~25重量%である。

上記単量体成分の量が3重量%未満の場合では本発明で用いる硬化剤との架橋が十分でなく、硬化した塗膜の耐溶剤性及び金属密着性が低下し、また35重量%を超えると、塗膜の脆さを失う傾向にあり、また十分な伸度、靱性が得られない。

密度が減少しがちであり、また共重合体に柔軟性を付与しにくくなることなどから、望ましくは85重量%までにアルケニルベンゼン類の使用量を抑えるべきである。

また(A)成分共重合体中の前記単量体と共重合可能なビニル単量体としては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ノルマルブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターシヤリブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ノルマルブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ターシヤリブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸スチアキル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリロニトリル、アクリロニトリルなどがある。その他アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル、メタクリル

共重合体(A)における重要な成分であるアルケニルベンゼン類は、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどであつて、その1種または2種以上を同時に用いることができ、その使用料は極めて重要であつて、共重合体(A)を構成する全単量体の55重量%以上でなければならない。すなわち、これ以下においては、その共重合体を用いて得られる粉体塗料を湿度の高い気象状態で外気に開放して放置すると、粉体同士の凝集が起り、ブロッキング、ビリングあるいはケイキングなどの現象が発生する。その上、高温、高湿の梅雨期のような雰囲気とさらされると、粉体塗料は塗膜表面の光沢低下、平滑性悪化、塗膜物性の低下などの劣化が生じるようになる。

これに対して、アルケニルベンゼン類を55重量%以上使用した本発明の共重合体組成を用いると、上記現象は認められず、本発明の目的を達することができる。一方、アルケニルベンゼン類の使用量が多い場合には、前記反応性単量体成分量及びこれらと共重合可能な単量体量が減り、架橋

ル酸-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル、アクリル酸-4-ヒドロキシ- α -ブチル、メタクリル酸-4-ヒドロキシ- α -ブチルなどを挙げることができる。またヒドロキシアシル基の代わりに、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート等を用いることもできる。

前記(A)成分の共重合体の数平均分子量は2500~80000、好ましくは6000~30000、ガラス転移温度は30~90°C、好ましくは50~80°Cの範囲にあるべきである。

上記以外の範囲では何れも粉体塗料用樹脂としての兼ね備えるべき性能を完全には充たし得ない。

例えば、数平均分子量が2500以下では金属との密着性が低下し、更に60000以上では流動性が低下するので平滑な塗膜を得る事はできない。

更にガラス転移温度が30°C以下では本発明の共重合体組成であつても、その粉体塗料は貯蔵中

2, 4-トリオキシベンゼン、フロログルシン、ジオキシジフェニルメタン、ジオキシジフェニルエタン、ジオキシジフェニルブタン、ビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホン、1, 1'-ビス(4-オキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジフェノール、ノボラック樹脂等を挙げることができる。このうち特にビスフェノールA及びジオキシジフェニルスルホンが成分(A)共重合体との混合性、焼付時ににおいが発生しないなどの点ですぐれている。

上記多価フェノールの使用量は成分(A)共重合体100重量部に対して5~40重量部、望ましくは8~20重量部である。5重量部以下では良好な塗膜物性が得られず、また耐食性も悪い。一方40重量部以上では塗面平滑性、光沢が悪化し、また物性面でも耐衝撃性、耐屈曲性が低下する。

以上からなる本発明組成物はクリアー樹脂組成物の形で使用できるが、一般的には必要に応じて他の添加剤、例えば顔料、流れ調整剤、垂れ防止剤、硬化促進剤、帯電防止剤、消泡剤、紫外線吸

収剤、酸化防止剤、難燃剤、可塑剤などを適当な方法で混合して使用できる。また所望ならば、本発明本来の性質を妨げない限りにおいて他の硬化剤及び他の樹脂あるいは増量剤、補強剤としての無機物質、有機物質の使用が可能である。以上の添加剤は従来公知のものでよく、例えば硬化促進剤としては、少量のジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、フェニルジメチルアミン、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノ)メチルフェノールなどのアミン類及びこれらのカルボン酸塩、ジシアンジアミド、イミダゾール類及びイミダゾール類の金属塩、イミダゾール類の有機酸または無機酸塩、BF₃の第3級アミン錯塩、テトラアルキルアンモニウム塩類、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸及びそのモルホリン塩などのアミン塩、アジピン酸ジヒドライド、セバシン酸ジヒドライド、テレフタル酸ジヒドライドなどのポリカルボン酸ポリヒドライド、超配位ケイ素化合物アミン塩などが使用できる。添加できる他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、ア

ルキッド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリアミドなどであるが、これらのうち特にポリエステル樹脂において本発明の目的に合った効果を示すことが認められ、例えば(Ⅱ)成分硬化剤とポリエステル樹脂を予じめ混練したのち、共重合体(A)成分と混合することにより優れた混練性の向上効果を示し、また耐ブロッキング性の向上などに役立つ、またエポキシ樹脂の適度な添加は本発明の目的である耐食性の向上に役立ち好ましい。

これら添加剤と(A)成分共重合体及び(Ⅱ)成分硬化剤と混合する方法としては、共重合体(A)が溶液重合によつて得られた場合はその溶液に硬化剤(Ⅱ)及び添加剤を加え、溶液混和法により混合し、必要に応じて色合わせを行なつた後、溶剤をスプレイドライ法、ドラムドライ法、減圧除去法などで除去した後、粉体化せしめればよく、また共重合体(A)を固型として取り出した場合には、あらかじめ適当な溶剤に溶解し、溶液混和法により混和した後、溶剤を除去し、粉体化せしめればよい。また例えば、ヘンシェルミキ

サー、ボールミルなどで溶媒の存在しない状態で固体を粉碎し混合するドライブレンド法、及び加熱下、高剪断力下、溶融状態で混練した後、再粉碎する溶融ブレンド法が用いられる。

得られる粉体塗料の溶融フロー性、形成される塗膜の性能の観点からすると、樹脂中に顔料などの添加剤が混練された状態にある溶融ブレンド法及び溶液混和法が好ましい。本発明の組成物も適当な条件を選定することにより、溶融フロー性を低下させることなく粉体塗料組成物を製造することができる。

本発明組成物は、例えば静電スプレー法の如き公知の塗装方法により被塗物に被覆し、通常150°C~250°Cの焼付炉で10~60分焼付けを行ない、すぐれた耐候性、金属密着性を実現することができる。

このようにして本発明を用いて得られる粉体塗料は苛酷な使用条件、すなわち高温、高湿時での塗装、焼付操作を行つても、無駄なく粉体塗料の回収貯蔵が可能であり、しかも得られる塗膜は優

れた防食性、光沢、平滑性を持ち、金属面の美粧用途塗装ばかりでなく、プラスチック成形品、ガラス製品などへの塗装にも有用である。

次に本発明の効果を実施例によつて具体的に説明するが、以下に示される実施例は本発明を制限するものではない。

実施例 1

(1) 本発明(A)成分共重合体の製造方法の具体例として下記組成、

| | |
|----------------|-------|
| スチレン | 67重量部 |
| アクリル酸2-エチルヘキシル | 11重量部 |
| メタクリル酸グリシジル | 22重量部 |
| アゾビスイソブチロニトリル | 18重量部 |

からなる単量体及び重合開始剤の混合物を、110°Cに加熱したトルエン100重量部中に滴下し重合せしめ、約2時間で滴下終了後、さらに4時間加熱した後、減圧にして溶剤を除去し、最終的に収率94%で共重合体を得た。この共重合体の重量平均分子量は16000、*Differential Scanning Calorimeter* (DSC) によるガラス

転移温度は64°Cであつた。

(2) 粉体塗料の製造方法の具体例として、(1)で得られた共重合体100重量部、(2)成分硬化剤としてジオキシジフェニルスルホン23重量部、添加剤としてルチル型酸化チタン20重量部、ジシアジアミド0.5重量部、モダフロー（モンサント社流水調剤剤）0.5重量部を予じめ粉末状態で混合したのち、プロペンダーミキサーW50EC型（ブラベンダ社）を用いて、次の混練条件にて混練を行なつた。

混練時内部温度 100～110°C

混合時間 7分

取り出し製品温度 105～120°C

上記混練物は冷却した後、粗粉碎し、次にボールミルによつて微粉碎し、標準ふるいの200メッシュによつて篩分して粉体塗料を得た。

(3) 上記粉体塗料をサメス社製静電粉体塗装機（スタジエットJR50）により、次の条件でテストパネルに吹きつけ塗装したのち、直ちに180°Cで30分間焼付を行い硬化させた。

テストパネル 耐屈曲性用 0.3mm厚さアルミ板

その他の試験用 腐蝕重鉛処理
0.8mm厚さ軟鋼板

塗装条件 -60KV電圧

75μA電流

1kg/cm² 吹付け空気圧

得られた塗装塗膜の物性を測定した。

(4) 次に粉体塗料を5cm径の内筒形ガラス容器に5cm深さになるように入れ、これを40°C、85%RHの恒温恒湿槽に開放したまま入れ、7日間放置した後、粉体塗料の状態変化を観察すると共に、この粉体塗料を用いて物性評価試験を行つた。

なお、耐ブロッキング性の測定法としては、上記7日間放置後の粉体の状態観察から次のようなランクを設定した。

5 全く変化なく、資料をさかさにすると粉としておちる。

4 ほとんど変化ないが、さかさにすると一部器壁に残り、かるく振ると粉にもどる。

3 部分的にビリング状またはブロッキングしており、さかさにし指ではじいても一部は粉にもどらない。

2 半分程度ブロッキングまたはケーキングしており、さかさにして強く指ではじくと部分的に粉としておちる。

1 全体的にブロッキングまたはケーキングしており、さかさにして激しく指ではじいても粉にもどりにくい。

以上の実験結果を第1表に示すが、この結果より40°C、85%RH暴露の有無にかかわらず、本発明の組成を用いた粉体塗料は優れた塗膜外観及び塗膜特性を保持することが判り、耐ブロッキング性を含めた優れた貯蔵安定性を示すことが判る。

比較例 1

実施例1と比較のために本実験を行つた。実施例1の(1)と同様の方法で、ただし単量体組成を本発明の範囲外の下記組成に設定して重合体を得た。

メタクリル酸メチル 67重量部

アクリル酸-2-エチルヘキシル 1.1 重量部
 メタクリル酸グリシジル 2.2 重量部
 アゾビスイソブチロニトリル 1.8 重量部

得られた重合体の重量平均分子量15000、
 そのガラス転移温度65°C、この重合体を用いて
 実施例1の(ロ)、(ハ)、(ニ)と同様の実験を行ない、第
 1表の結果を得た。ここで実施例1の場合と比較
 して、高湿度雰囲気中に放置しない場合では全く差
 異はないのに対し、7日間放置後では粉体のプロ
 ツキングが生じるばかりでなく、塗料の本質的性
 質に若干変質が起り、これが塗面平滑性、物性、
 耐食性の低下にかかわっている。

第1表

| 名 | 実施例 1 | | 比較例 1 | |
|----------------------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| 40°C, 85%RH に放置日数 | 0 | 7 | 0 | 7 |
| 膜 厚 (μ) | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 4.5 |
| 塗面平滑性 | 良好 | 良好 | 良好 | オレンジビ ル増加 |
| 光沢60°反射 | 96 | 94 | 92 | 85 |
| 光沢保持率(%) | | 98 | | 93 |
| 鉛筆硬度 | 2H | 2H | 2H | HB |
| エリクセン (mm) | 7.3 | 7.2 | 6.8 | 3.3 |
| 耐屈曲性 | 3mmφ | 3mmφ | 3mmφ | × |
| デニボン衝撃強度 1/2"×500g (cm) | 35 | 35 | 35 | 15 |
| 耐プロツキング性 | | 5 | | 2 |
| 耐アルカリ性: 外観 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 若干ツヤツキ |
| 10%NaOH 10日後 | 光沢保 持率(%) | 98 | 97 | 94 |
| 耐沸水性 | 外観 | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| 沸水5hr 浸漬 | 格子目 | 100 /100 | 100 /100 | 100 /100 |
| | エリク セン | 5.7 | 4.8 | 4.6 |
| | | | | 1.0 |

実施例 2

実施例1と同様の合成方法で下記組成よりなる
 共重合体を得た。

スチレン 6.2 重量部
 アクリル酸ノルマルブチル 1.5 "
 メタクリル酸グリシジル 2.0 "
 アクリル酸エチル 3 "
 アゾビスイソブチロニトリル 2 "
 ガラス転移温度 61°C
 重量平均分子量 13000

この共重合体100重量部に対して(ロ)成分硬化
 剤としてビスフェノールA 20重量部、添加剤と
 してルチル型酸化チタン19重量部、カーボンブ
 ラック1重量部、セチルジメチルベンジルクロラ
 イド0.5重量部、アジピン酸ジヒドライド0.2重
 量部、マルチフロー（モンサント社製）0.3重量
 部、シリコンオイルL050（ヘキスト社製）0.
 2重量部を用いて実施例1の(ロ)と同様の方法で粉
 体塗料を得、(ハ)及び(ニ)の方法で塗料の評価を行つ
 た（第2表参照）。

第2表

| 名 | 実施例 2 | | 比較例 2 | |
|----------------------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| 40°C, 85%RH に放置日数 | 0 | 7 | 0 | 7 |
| 膜 厚 (μ) | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| 塗面平滑性 | 良好 | 良好 | 良好 | オレンジビ ル増加 |
| 光沢60°反射 | 94 | 93 | 92 | 84 |
| 光沢保持率(%) | | 99 | | 97 |
| 鉛筆硬度 | 2H | 2H | 2H | 2H |
| エリクセン (mm) | 8.0 | 7.6 | 7.8 | 5.6 |
| 耐屈曲性 | 3mmφ | 3mmφ | 3mmφ | 10mmφ |
| デニボン衝撃強度 1/2"×500g (cm) | 30 | 30 | 30 | 20 |
| 耐プロツキング性 | | 5 | | 3 |
| 耐アルカリ性: 外観 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | ほとんど 変化なし |
| 10%NaOH 10日後 | 光沢保 持率(%) | 97 | 98 | 92 |
| 耐沸水性 | 外観 | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| 沸水5hr 浸漬後 | 格子目 | 100 /100 | 100 /100 | 100 /100 |
| | エリク セン | 6.2 | 5.7 | 4.8 |
| | | | | 3.5 |

比較例 2

実施例 2 と比較のために本実験を行つた。すなわち本発明の範囲外にある下記組成で重合体を得、実施例 2 と同様にして粉体塗料として同様の評価を行つた。

| | |
|---------------|--------|
| メタクリル酸メチル | 62 重量部 |
| アクリル酸ノルマルブチル | 15 " |
| メタクリル酸グリシジル | 20 " |
| アクリル酸エチル | 3 " |
| アゾビスイソブチロニトリル | 2 " |
| ガラス転移温度 | 62° C |
| 重量平均分子量 | 13000 |

その結果を第 2 表に示した

実施例 2 と比較例 2 を比較すると、実施例 1 と比較例 1 の場合と同様に、共重合体中のアルケニルベンゼン（スチレン）をメタクリル酸メチルにおきかえると、共重合体のガラス転移温度、分子量などほとんど差異がなく、また得られる粉体塗料も直ちに用いれば、すぐれた特性を有するにもかかわらず、一旦、高湿度雰囲気に入ると粉

ブルフラスコに入れ、窒素気流下、180° C ~ 190° C で 5 時間反応せしめ、脱水した後、メタオキシ安息香酸 1.0 g 及び触媒として三酸化アンチモン 0.2 g を加え 200 ~ 215° C で減圧下（約 0.2 mm Hg）、5 時間反応を継続しポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の数平均分子量は約 7000、軟化温度約 110° C であつた。

(i) 次に(ii)で得たポリエステル 102 重量部を強力な攪拌機のついたフラスコ中に入れ、120° C に加熱して融解し、これにビスフェノール A 34 重量部、ヒドロキノン 17 重量部、ジオキシジフェニルメタン 17 重量部、パラトルエンスルホン酸モルホリン塩 0.1 重量部を加え、約 1 時間攪拌して良く混和する。その後、この混合物を冷却して粗粉砕した固体 80 重量部及び(ii)で得た共重合体 80 重量部、他の添加剤としてセチルジメチルベンジルクロライド 0.3 重量部、モダフロー 0.2 重量部、シリコンオイル L050 0.15 重量部、ルチル型酸化チタン 15 重量部を用いて、実施例 1 の(ii)と同様の方法で粉体塗料を得、実施例

体のブロッキングが生じ、塗料性能が低下することが明らかである。また、アルケニルベンゼンを用いた実施例 2（及び 1）の方が比較例 2（及び 1）よりも光沢がすぐれ、また耐アルカリ性、耐沸水性も優れている。

実施例 3

(i) 実施例 1 の(i)と同様の合成方法で下記組成よりなる共重合体を得た。

| | |
|---------------|--------|
| ビニルトルエン | 20 重量部 |
| スチレン | 37 " |
| アクリル酸ノルマルブチル | 10 " |
| アクリル酸ターシヤリブチル | 10 " |
| メタクリル酸グリシジル | 23 " |
| アゾビスイソブチロニトリル | 2.2 " |
| ガラス転移温度 | 67° C |
| 重量平均分子量 | 11000 |

(ii) 次の方法でポリエステルを合成し添加剤として用いた。

イソフタル酸 14.6 g、アジピン酸 14.6 g、1,4-ブタンジオール 18.0 g を 500 cc セパラ

1 の(i)及び(ii)の方法で塗料の評価を行つた。その結果を第 3 表に示す。

比較例 3

実施例 3 の(i)においてスチレンの代りにメタクリル酸メチルを用い、次の組成よりなる本発明の範囲外の重合体を得た。

| | |
|---------------|--------|
| ビニルトルエン | 20 重量部 |
| メタクリル酸メチル | 37 " |
| アクリル酸ノルマルブチル | 10 " |
| アクリル酸ターシヤリブチル | 10 " |
| メタクリル酸グリシジル | 23 " |
| アゾビスイソブチロニトリル | 2.2 " |
| ガラス転移温度 | 68° C |
| 重量平均分子量 | 11000 |

この重合体を用い実施例 3 の(ii)と同様にして粉体塗料を得、塗料の評価を行つた。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

| 項 | 実施例 3 | | 比較例 3 | |
|------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 40°C 85%RH に放置日数 | 0 | 7 | 0 | 7 |
| 膜 厚 (μ) | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 表面平滑性 | 良好 | 良好 | 良好 | オレンジ色 目立つ |
| 光沢60°反射 | 98 | 98 | 94 | 82 |
| 光沢保持率(%) | | 100 | | 87 |
| 鉛 筆 硬 度 | H | H | H | HB |
| エリクセン (mm) | 8.7 | 8.6 | 8.2 | 5.6 |
| 耐 屈 曲 性 | 3mmφ | 3mmφ | 3mmφ | 10mmφ |
| デュポン硬度 1/2"×500g (cm) | 45 | 45 | 45 | 25 |
| 耐ブロッキング性 | | 5 | | 3 |
| 耐アルカリ性 10% NaOH 10日浸漬後 | 外 観 光沢保 持率(%) | ほとんど 変化なし | ほとんど 変化なし | ほとんど 変化なし |
| | | 92 | 92 | 90 |
| 耐沸水性 沸水5hr 浸漬後 | 外 観 格子目 エリク セン | 変化なし 100/100 | 変化なし 100/100 | 小さな フクレ 50/100 |
| | | 4.8 | 4.8 | 3.8 |

ルスルホン23重量部、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール0.2重量部、セチルジメチルベンジルクロライド0.4重量部、マルチフロー0.2重量部、シリコンオイルL0500, 1重量部、エポキシ樹脂AER664P(旭化成製)を加え、攪拌して溶解混合した後、ルチル型酸化チタン10重量部を添加してよく混和した。これをダブルヘリカル攪拌機で攪拌しながら減圧下60°Cに加熱しながらアセトンの大部分を除去したのち、攪拌が困難になつた段階でなお流動可能な状態のままで500°Cに加熱した熱ロール上に供給し、シート状に伸ばしながらアセトンを蒸発させる。得られた混合物は若干のアセトンを含んでいるので、冷却し粉碎後、1日間40°Cに加熱下、減圧乾燥を行ない、これを微粉碎し200メッシュのふるいで篩分して粉体塗料を得た。この粉体塗料を実施例1の(イ)、(ロ)の方法によつて評価した。

その結果を第4表に示す。

比較例 4、5

実施例 4

(イ) 次の単量体組成を用いて懸濁重合法により共重合体を得た。

| | |
|--------------|-------|
| スチレン | 43重量部 |
| α-メチルスチレン | 17 " |
| メタクリル酸ラウリル | 5 " |
| アクリル酸ノルマルブチル | 13 " |
| メタクリル酸グリシジル | 22 " |
| ラウロイルパーオキシド | 2 " |

及びターシャリドデシルメルカプタン2重量部、ポリビニルアルコール(ゴーセノールGH23)1重量部を水300重量部に加え、攪拌して懸濁状態を形成させ、80°Cから100°Cへ温度を上げながら4時間で重合を行つた。反応終了後生成したポリマービーズを遠心分離し、水で4回洗浄したのち水をよく切つて減圧下で乾燥した。得られた共重合体のガラス転移温度は67°C、重量平均分子量は15000であつた。

(ロ) 次にこの共重合体100重量部をアセトン300重量部に溶解し、これにジオキシジフエニ

実施例4と比較のため、本発明の範囲外の次の組成を用いて同様の実験を行つた。

| | 比較例4 | 比較例5 |
|-----------------|-------|-------|
| スチレン | 10重量部 | 0重量部 |
| α-メチルスチレン | 17 " | 0 " |
| メタクリル酸メチル | 33 " | 60 " |
| メタクリル酸ラウリル | 5 " | 5 " |
| アクリル酸ノルマルブチル | 13 " | 13 " |
| メタクリル酸グリシジル | 22 " | 22 " |
| ラウロイルパーオキシド | 2 " | 2 " |
| ターシャリドデシルメルカプタン | 2 " | 2 " |
| ポリビニルアルコール | 1 " | 1 " |
| 水 | 300 " | 300 " |
| 共重合体のガラス転移温度 | 68°C | 60°C |
| 重量平均分子量 | 15000 | 16000 |

得られた重合体を用いて、実施例4と同様にし、粉体塗料を得、その評価実験を行つた。比較例4、5ともに高湿度雰囲気中に暴露することによりブロッキングが発生し、物性面の低下が認められるのに対し、実施例4ではその傾向が見られな

特開 昭51-57725(9)

第4表

| 施 | 実施例4 | | 比較例4 | | 比較例5 | |
|------------------------|----------|------|------|----------|------|----------|
| 40°C、85%RH VC放置日数 | 0 | 7 | 0 | 7 | 0 | 7 |
| 膜厚(μ) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 魚面平滑性 | 良好 | 良好 | 良好 | | 良好 | |
| 光沢60°反射 | 92 | 92 | 89 | 80 | 89 | 77 |
| 光沢保持率(%) | | 100 | | 90 | | 87 |
| 鉛筆使用 | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | H |
| エリクセン(mm) | 7.1 | 7.2 | 6.9 | 5.0 | 6.8 | 3.4 |
| 耐屈曲性 | 3mmφ | 3mmφ | 3mmφ | 10mmφ | 3mmφ | × |
| ペン衝撃強度 1/2×500g(cm) | 35 | 35 | 35 | 25 | 35 | 15 |
| 耐ブロッキング性 | 5 | | 4 | | 2 | |
| 耐アルカリ性 | 外観 | 変化なし | 変化なし | ほとんど変化なし | 変化なし | 若干つやみ |
| 10%NaOH 10日浸漬後 | 光沢保持率(%) | 98 | 98 | 96 | 88 | 93 |
| 耐沸水性 | 外観 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 一部小さなフクレ |
| 沸水5hr | 格子目 | 100 | 100 | 100 | 90 | 100 |
| 浸漬後 | エリクセン | 5.9 | 5.0 | 4.5 | 3.2 | 4.4 |

代理店 戸理士 清水 猛

静岡県富士市駿島2番地の1
旭化成工業株式会社内
宇田 文 三

添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
(2) 図書図本 1通
(3) 委任状 1通

前記以外の発明者

静岡県富士市駿島2番地の1
旭化成工業株式会社内
佐藤 康 夫

静岡県富士市駿島2番地の1
旭化成工業株式会社内
松本 嘉 生

静岡県富士市駿島2番地の1
旭化成工業株式会社内
佐藤 康 夫

静岡県富士市駿島2番地の1
旭化成工業株式会社内
松本 嘉 生

静岡県富士市駿島2番地の1
旭化成工業株式会社内
林 孝 夫